

544, 133

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年8月19日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/069743 A1

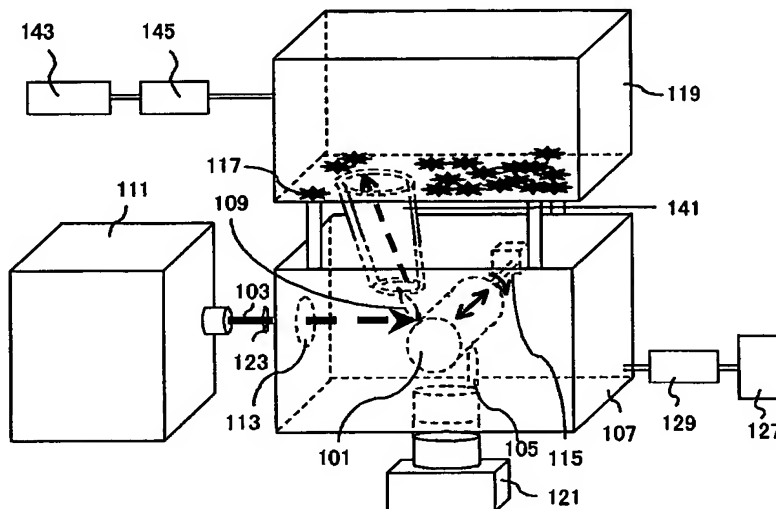
- (51) 国際特許分類: C01B 31/02  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001381  
 (22) 国際出願日: 2004年2月10日 (10.02.2004)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
 特願2003-031927 2003年2月10日 (10.02.2003) JP  
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).  
 (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 筋 文史 (AZAMI,

Takeshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 眞子 隆志 (MAN-AKO, Takashi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 吉武 務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保 佳実 (KUBO, Yoshimi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 飯島 澄男 (IIJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 湯田坂 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 糟屋 大介 (KASUYA, Daisuke) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS AND METHOD FOR MANUFACTURING NANO CARBON

(54) 発明の名称: ナノカーボンの製造装置およびナノカーボンの製造方法



333

(57) Abstract: A method and an apparatus for stably mass-producing nano carbon, wherein a cylindrical graphite rod (101) is fixed to a rotating device (115) in a production chamber (107) so as to be rotated about the longitudinal axis of the graphite rod (101) and to be moved laterally in the longitudinal direction. Laser beam (103) is radiated from a laser beam source (111) to the side face of the graphite rod (101), and a nano carbon collection chamber (119) is installed in the direction of occurrence of plume (109). On the other hand, the side face of the graphite rod (101) to which the laser beam (103) is radiated among the side faces thereof is rapidly rotated by the rotating device (115) to smoothen that face with a cutting tool (105). Cutting chips from the graphite rod (101) with the cutting tool (105) are collected into a cut graphite collecting chamber (121) to separate the chips from generated aggregates of carbon nano horns (117).

(57) 要約: ナノカーボンを安定的に大量生産するための製造方法および製造装置を提供する。製造チャンバー (107) において、円筒形のグラファイトロッド (101) を回転装置 (115) に固定し、グラファ

[続葉有]

WO 2004/069743 A1



(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-17-16代官山T Kビル 1階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

イトロッド (101) の長さ方向を軸として回転し、また長さ方向に左右に移動させることを可能とする。グラファイトロッド (101) の側面にレーザー光源 (111) からレーザー光 (103) を照射し、ブルーム (109) の発生方向にナノカーボン回収チャンバー (119) を設ける。一方、グラファイトロッド (101) の側面のうち、レーザー光 (103) の照射された面を、回転装置 (115) により速やかに回転し、切削バイト (105) によって平滑化する。切削バイト (105) によるグラファイトロッド (101) の切削屑は、切削グラファイト回収チャンバー (121) に回収し、生成したカーボンナノホーン集合体 (117) と分離する。

## 明 細 書

## ナノカーボンの製造装置およびナノカーボンの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、ナノカーボンの製造装置およびナノカーボンの製造方法に関する。

## 背景技術

- 10 近年、ナノカーボンの工学的応用が盛んに検討されている。ナノカーボンとは、カーボンナノチューブやカーボンナノホーン等に代表される、ナノスケールの微細構造を有する炭素物質のことをいう。このうち、カーボンナノホーンは、グラファイトのシートが円筒状に丸まったカーボンナノチューブの一端が円錐形状となった管状体の構造を有しており、その特異な性質から、  
15 様々な技術分野への応用が期待されている。カーボンナノホーンは、通常、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、チューブを中心にし円錐部が角（ホーン）のように表面に突き出る形態で集合している。

- カーボンナノホーン集合体は、不活性ガス雰囲気中で原料の炭素物質（以下適宜グラファイトターゲットと呼ぶ）に対してレーザー光を照射するレーザー蒸発法によって製造されることが報告されている（特許文献1）。  
20

特許文献1 特開2001-64004号公報

## 発明の開示

- 本発明者は、レーザー蒸発法によりナノカーボンを安定的に大量生産する  
25 技術について鋭意検討をおこなった。その結果、以下の知見が見出された。

レーザー蒸発法では、一度レーザー光を照射されたグラファイトターゲットの表面は粗面化される。これを、円筒形のグラファイトターゲットの側面にレーザー光が照射される場合を例に説明する。図3は円筒形のグラファイト

トターゲットを用いた場合について、この様子を例示する図である。図 3 (c) は 1 回目にレーザー光 1 0 3 が照射される際のグラファイトロッド 1 0 1 の長さ方向に垂直な断面図であり、図 3 (a) はレーザー光 1 0 3 照射部の拡大図である。

- 5 図 3 (a)、図 3 (c) に示すように、1 回目にレーザー光 1 0 3 が照射される側面は平滑面であるため、プルーム 1 0 9 が一定方向に生じる。一方、図 3 (d) は図 3 (c) において 1 回以上レーザー光 1 0 3 が照射された後の側面に再度レーザー光 1 0 3 を照射する様子を示す図である。図 3 (b) はレーザー光 1 0 3 照射部の拡大図である。図 3 (b)、(d) に示すように、  
10 一度レーザー光 1 0 3 が照射されるとグラファイトロッド 1 0 1 の側面は粗面化する。粗面化された部位に再度レーザー光 1 0 3 を照射すると、照射位置におけるパワー密度にばらつきが生じ、プルーム 1 0 9 の発生方向にも乱れが生じる。

- 一度レーザー光 1 0 3 が照射された面は粗面化されているため、再度レーザー光 1 0 3 を照射すると、レーザー光 1 0 3 の照射角やグラファイトロッド 1 0 1 側面での光照射面積が変化し、グラファイトロッド 1 0 1 側面におけるレーザー光 1 0 3 のパワー密度が変化してしまうことが見出された。このため、カーボンナノホーン集合体を安定的に大量生産することが困難であった。

- 20 このように、従来、カーボンナノホーン集合体を連続的、安定的に製造する方法が見出されておらず、カーボンナノホーン集合体を実用化する上では、大量生産技術の開発が重要な課題である。

- 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、カーボンナノホーン集合体を安定的に大量生産するための製造方法および製造装置を提供することにある。また、本発明の別の目的は、ナノカーボンを安定的に大量生産するための製造方法および製造装置を提供することにある。

本発明によれば、グラファイトターゲットの表面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するとと

もに、光が照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化する工程と、平滑化された前記グラファイトターゲットの表面に、再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

また本発明によれば、グラファイトターゲットの表面に光を照射するための光源と、光を照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化するための表面処理手段と、光の照射によりグラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置が提供される。

本発明において、「平滑化」とは、処理前に比べてグラファイトターゲットの表面の凹凸の程度を相対的に小さくする処理をいう。本発明に係るナノカーボンの製造方法によれば、光照射によりグラファイトターゲット表面は粗面化するが、これを平滑化し、再度平滑化された部位に光照射を行う。したがって、光が照射されるグラファイトターゲット表面は常に平滑な状態に維持される。したがって、グラファイトターゲット表面の照射部位におけるパワー密度が一定に保たれるため、ナノカーボンを安定的に大量合成することが可能となる。なお、本明細書において、「パワー密度」とは、グラファイトターゲット表面に実際に照射される光のパワー密度、すなわちグラファイトターゲット表面の光照射部位におけるパワー密度を指すものとする。

本発明によれば、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、前記グラファイトターゲットの表面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するとともに、光が照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化する工程と、前記グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、平滑化された前記表面に、再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

また本発明によれば、円筒状のグラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させるターゲット保持手段と、前記グラファイトターゲットの表面に光を照射するための光源と、光を照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化するための表面処理手段と、光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置が提供される。

本発明によれば、円筒形のグラファイトターゲットが中心軸周りに回転されるため、たとえば光照射により粗面化された側面が平滑化される。そして、平滑化された側面に再度光照射される。このように、円筒形のグラファイトターゲットを回転させながら光照射と平滑化の工程を行うことにより、ナノカーボンを連続的に効率よく大量生産することが可能となる。

なお、本発明において、「中心軸」とは、円筒形のグラファイトターゲットの長さ方向に垂直な断面中心を通り、長さ方向に水平な軸のことをいう。また、円筒形のグラファイトターゲットとして、たとえばグラファイトロッドが利用可能である。ここで、「グラファイトロッド」とは、ロッド状に成形されたグラファイトターゲットのことをいう。ロッド状であれば、中空、中実の別は問わない。また、光が照射される円筒形のグラファイトターゲットの表面は、上述のように、円筒形のグラファイトターゲットの側面であることが好ましい。ここで、「円筒形のグラファイトターゲットの側面」とは、円筒の長さ方向に平行な曲面（円筒面）のことを指す。

本発明によれば、平板状のグラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイトターゲットを表面の法線方向に180度回転させるターゲット保持手段と、前記グラファイトターゲットの表面に光を照射するための光源と、光を照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化するための表面処理手段と、光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置が提供される。

また、本発明によれば、平板状のグラファイトターゲットの表面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、光が照射された前記グラファイトターゲットを、前記表面の法線方向に180度回転させた後、光が照射された前記グラファイトターゲットの前記表面を平滑化する工程と、平滑化された前記表面に、再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

本発明においては、平板状のグラファイトターゲットの一の面に光照射を行った後、これを反転させて他方の面に光照射を行う。そして、他の面に光照射をしつつ、一の面を平滑化することができる。平滑化された一の面はグラファイトターゲットの再度の反転の後、再度の光照射に供される。再度の光照射の間、他の面が平滑化される。このように、本発明においては、平板状グラファイトターゲットにおける光照射面を反転させながら光照射を行い、一の面に光を照射している間に他の面の平滑化を行うことができるように構成されている。このため、平板状のグラファイトターゲットを用いて所望の性状のナノカーボンを高い純度で効率よく安定的に製造することができる。

本発明のナノカーボンの製造方法において、前記グラファイトターゲットの表面に光照射する工程および該グラファイトターゲット表面に再度光照射する工程で、光の照射位置を移動させながら光照射することができる。

また本発明のナノカーボンの製造装置において、前記光源に対する前記グラファイトターゲットの相対的位置を移動させる移動手段をさらに備えることができる。移動手段として、たとえば、円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら光照射する場合、グラファイトターゲットの長さ方向の照射位置を移動させるようにグラファイトターゲットの位置を移動させる態様を採用することができる。

こうすることにより、光照射、平滑化、再度の光照射の工程をより一層効率よく連続的に行うことができるため、ナノカーボンを効率よく大量生産す

ることができる。

たとえば本発明によれば、グラファイトターゲットをチャンバー内に設置し、前記グラファイトターゲットの表面に対し、照射位置を移動させながら光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するとともに光が照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化する工程と、前記チャンバーから前記グラファイトターゲットを取り出すことなく、平滑化された前記グラファイトターゲットの表面に対し、照射位置を移動させながら再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

本発明のナノカーボンの製造方法において、光を照射された表面を平滑化する前記工程は、前記グラファイトターゲットの表面の一部を除去する工程を含むことができる。

また本発明のナノカーボンの製造装置において、前記表面処理手段は、前記光の照射位置と異なる箇所において前記グラファイトターゲットの表面の一部を除去することができる。

こうすることにより、光照射により粗面化したグラファイトターゲット表面を、効率よく平滑化することができる。グラファイトターゲット表面を平滑化することができれば、その一部を除去する方法に特に制限はないが、たとえば、切削、研削、研磨などが挙げられる。

本発明のナノカーボンの製造装置において、前記表面処理手段にて発生する前記グラファイトターゲットの屑を回収するための屑回収手段をさらに備えることができる。こうすることにより、グラファイトターゲット表面の切削化により生じた切削屑を、生成したナノカーボンと効率よく分離し、回収することが可能となる。

本発明のナノカーボンの製造方法において、光照射する前記工程は、レーザー光を照射する工程を含むことができる。こうすることにより、光の波長および方向を一定とすることができるため、グラファイトターゲット表面へ



の光照射条件を、精度良く制御することができる。したがって、所望のナノカーボンを選択的に製造することが可能となる。

本発明のナノカーボンの製造方法において、ナノカーボンを回収する前記工程は、カーボンナノホーン集合体を回収する工程を含むことができる。

- 5      また、本発明のナノカーボンの製造装置において、前記ナノカーボンはカーボンナノホーン集合体とすることができる。

- 10      こうすることにより、カーボンナノホーン集合体の大量合成を効率よく行うことができる。本発明において、カーボンナノホーン集合体を構成するカーボンナノホーンは、単層カーボンナノホーンとすることもできるし、多層カーボンナノホーンとすることもできる。

また、ナノカーボンとしてカーボンナノチューブを回収することもできる。

- 15      以上説明したように本発明によれば、光が照射されたグラファイトターゲットの表面を平滑化し、平滑化されたグラファイトターゲットの表面に、再度、光照射し、グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収することにより、ナノカーボンを安定的に大量生産することができる。また本発明によれば、カーボンナノホーン集合体を安定的に大量生産することができる。

#### 図面の簡単な説明

- 20      上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

図 1 は、本発明に係るナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。

- 25      図 2 は、図 1 のナノカーボンの製造装置の構成を説明するための図である。

図 3 は、固体炭素単体物質のレーザー光照射部位について説明するための図である。

図 4 は、レーザー光の照射回数とカーボンナノホーン集合体の収率との関

係を示す図である。

図 5 は、本発明に係るナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。

図 6 は、本発明に係るナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。

図 7 は、本発明に係るナノカーボンの製造方法の一例を説明する図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体である場合を例に、本発明に係るナノカーボンの製造装置および製造方法の好ましい実施の形態について説明する。

##### （第一の実施形態）

図 1 は、ナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す図である。図 1 の製造装置は、製造チャンバー 107、ナノカーボン回収チャンバー 119、および切削グラファイト回収チャンバー 121 の三つのチャンバー、および製造チャンバー 107 にレーザー光窓 113 を通じてレーザー光 103 を照射するためのレーザー光源 111、レーザー光 103 の集光用のレンズ 123 を備える。

レーザー光 103 照射のターゲットとなる固体炭素単体物質として、グラファイトロッド 101 を用いる。グラファイトロッド 101 は回転装置 115 に固定されており、中心軸周りに軸として回転可能である。またグラファイトロッド 101 は位置移動も可能である。グラファイトロッド 101 の側面にレーザー光源 111 からレーザー光 103 が照射される。図 1 では、グラファイトロッド 101 の側面の頂部よりも少し下がった位置にレーザー光 103 が照射され、プルーム 109 は、照射面の法線方向に発生する。図 1 の装置では、プルーム 109 の発生方向真上に近い方向にナノカーボン回収チャンバー 119 が設けられているため、生成したカーボンナノホーン集合体 117 はナノカーボン回収チャンバー 119 に回収される。

5      グラファイトロッド 101 は回転装置 115 により回転しているため、レーザー光 103 が照射された領域は、切削バイト 105 がグラファイトロッド 101 に当接する箇所に導かれ、この箇所で切削され側面が平滑化される。切削バイト 105 によるグラファイトロッド 101 の切削屑は、切削グラファイト回収チャンバー 121 に回収され、生成したカーボンナノホーン集合体 117 と分離される。

10      図 1 の装置では、レーザー光源 111 および切削バイト 105 の位置は固定されている。グラファイトロッド 101 がその中心軸周りに回転するため、レーザー光 103 の照射位置が、速やかに切削バイト 105 に当接する位置へと移動し、切削バイト 105 によって平滑化される。このとき、グラファイトロッド 101 がその長軸方向に移動することにより、レーザー光 103 の照射位置が変化する。切削バイト 105 による切削部位も、照射位置の変化に対応して変化する。

15      この様子を図 2 に示す。図 2 は、図 1 のナノカーボンの製造装置におけるグラファイトロッド 101 とレーザー光 103、切削バイト 105 の位置関係を示す図である。図 2 に示すように、レーザー光 103 は、照射位置とグラファイトロッド 101 の長さ方向に垂直な断面中心とを結ぶ線分と、水平面とのなす角、すなわち本実施形態における照射角が一定となるように照射される。レーザー光 103 の照射角を一定に保ちながら、グラファイトロッド 20      ド 101 をその長さ方向にスライドさせることにより、グラファイトロッド 101 の長さ方向にレーザー光 103 を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。

25      このときの照射角は  $30^{\circ}$  以上  $60^{\circ}$  以下とすることが好ましい。なお上述のように、本明細書において、照射角とは、レーザー光 103 の照射位置におけるグラファイトターゲットの表面に対する垂線とレーザー光 103 とのなす角のことである。円筒形のグラファイトターゲットを用いる場合、照射角は、図 2、図 3 (c) および図 3 (d) に示すように、グラファイトロッド 101 の長さ方向に垂直な断面において、照射位置と円の中心とを結ぶ

線分と、水平面とのなす角となる。

この照射角を  $30^\circ$  以上とすることにより、照射するレーザー光 103 が反射して戻り光が発生するのを抑制することができる。また、発生するブルーム 109 がレーザー光窓 113 を通じてレンズ 123 へ直撃することが防止される。このため、レンズ 123 を保護し、またカーボンナノホーン集合体 117 のレーザー光窓 113 への付着防止に有効である。よって、グラファイトロッド 101 に照射される光のパワー密度を安定化し、カーボンナノホーン集合体 117 を高い収率で安定的に製造することができる。

また、レーザー光 103 を  $60^\circ$  以下で照射することにより、アモルファスカーボンの生成を抑制し、生成物中のカーボンナノホーン集合体 117 の割合、すなわちカーボンナノホーン集合体 117 の収率を向上させることができる。また、照射角は  $45^\circ$  とすることが特に好ましい。 $45^\circ$  で照射することにより、生成物中のカーボンナノホーン集合体 117 の割合をより一層向上させることができる。

また、ナノカーボン製造装置 347 では、グラファイトロッド 101 の側面にレーザー光 103 を照射する構成となっているため、レンズ 123 の位置を固定した状態で側面の照射角度を変えることにより容易に変えることができる。このため、パワー密度を可変とし、確実に調節することができる。たとえば、レンズ 123 の位置を固定した場合において、たとえば、照射角を  $30^\circ$  とすれば、パワー密度を高くすることができる。また、たとえば照射角度を  $60^\circ$  とすることにより、パワー密度を低く制御できる。

また、図 3 を用いて前述したように、一度レーザー光 103 が照射されるとグラファイトロッド 101 の側面は粗面化する。粗面化された部位に再度レーザー光 103 を照射すると、照射位置におけるパワー密度にばらつきが生じ、ブルーム 109 の発生方向にも乱れが生じる。このように、一度レーザー光 103 が照射された面に再度レーザー光 103 を照射すると、照射位置におけるパワー密度を一定とすることができないため、カーボンナノホーン集合体 117 の収率が低下する。

そこで、図1の装置においては、図2に示すように、グラファイトロッド101の下部に切削バイト105が設けられている。レーザー光103の照射部位よりも下部に切削バイト105を配置すると、レーザー光103の照射されたグラファイトロッド101側面が順次回転されて切削バイト105の位置に移動し、切削されるため、照射位置を連続的に平滑化することができる。このため、レーザー光103の照射面は、常に平滑面となる。よって、グラファイトロッド101を製造チャンバー107から取り出して平滑化の処理を行わなくても、レーザー光103照射部位のパワー密度を一定とすることができる。したがって、グラファイトロッド101を製造チャンバー107に設置したままでレーザー光103を連続的に照射することが可能となり、カーボンナノホーン集合体117を効率よく大量生産することができる。

また、図2のようにレーザー光103を照射すると、ブルーム109は上方に生じるため、カーボンナノホーン集合体117は上方に向かって生成する。したがって、切削バイト105をグラファイトロッド101の下部に設けておけば、生成したカーボンナノホーン集合体117と切削バイト105によって切削された原料であるグラファイトロッド101の切削屑とを効率よく分離することが可能となる。

なお、図2のように、切削バイト105の設置部位は、レーザー光103の照射部位から、グラファイトロッド101が長軸に平行に移動する方向に対して等しいかまたはやや後方となる位置に設けることが好ましい。こうしておけば、グラファイトロッド101の側面がレーザー光103の照射前に切削されてしまうという不具合を確実に防止することができる。

以上のように、図1のナノカーボンの製造装置においては、円筒形のグラファイトロッド101の側面に照射されるレーザー光103の部位が連続的に変化し、かつ照射部位が回転することによって切削バイト105によって平滑化されるため、カーボンナノホーン集合体117を連続的に製造することが可能である。また、グラファイトターゲットであるグラファイトロッド101を繰り返しレーザー光103照射に供することができるため、グラフ

アイトロッド 101 を有効利用することが可能である。

次に、図 1 の製造装置を用いたカーボンナノホーン集合体 117 の製造方法について具体的に説明する。

図 1 の製造装置において、グラファイトロッド 101 として、高純度グラ  
5 ファイト、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。

また、レーザー光 103 として、たとえば、高出力  $\text{CO}_2$  ガスレーザー光な  
どのレーザー光を用いる。なお、レーザー光窓 113 およびレンズ 123 の  
材料は、使用するレーザー光 103 の種類に応じて適宜選択される。たと  
10 えば、 $\text{CO}_2$  ガスレーザー光を用いる場合、レーザー光窓 113 およびレンズ 1  
23 の材料を  $\text{ZnSe}$  とすることができる。

レーザー光 103 のグラファイトロッド 101 への照射は、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$  等  
の希ガスをはじめとする反応不活性ガス雰囲気、たとえば  $10^3 \text{ Pa}$  以上  $10^5$   
 $\text{Pa}$  以下の雰囲気中で行う。また、製造チャンバー 107 内を予めたと  
15  $10^{-2} \text{ Pa}$  以下に減圧排気した後、不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。  
また、グラファイトロッド 101 の側面におけるレーザー光 103 のパワ  
ー密度がほぼ一定、となるようにレーザー光 103 の出力、スポット径、お  
よび照射角を調節することが好ましい。

また、グラファイトロッド 101 の側面におけるレーザー光 103 のパワ  
ー密度がほぼ一定、たとえば  $5 \text{ kW/cm}^2$  以上  $30 \text{ kW/cm}^2$  以下、たと  
20 えば  $20 \pm 10 \text{ kW/cm}^2$  となるようにレーザー光 103 の出力、スポット径、  
および照射角を調節することが好ましい。

レーザー光 103 の出力はたとえば  $1 \text{ kW}$  以上  $50 \text{ kW}$  以下とする。また、  
レーザー光 103 のパルス幅はたとえば  $0.02$  秒以上、好ましくは  $0.5$   
秒以上と、さらに好ましくは  $0.75$  秒以上とする。こうすることにより、  
25 グラファイトロッド 101 の表面に照射されるレーザー光 103 の累積エネ  
ルギーを充分確保することができる。このため、カーボンナノホーン集合体  
117 を効率よく製造することができる。また、レーザー光 103 のパルス  
幅はたとえば  $1.5$  秒以下とし、好ましくは  $1.25$  秒以下とする。こうす

ることにより、グラファイトロッド 101 の表面が過剰に加熱されることにより表面のエネルギー密度が変動し、カーボンナノホーン集合体の収率が低下するのを抑制することができる。レーザー光 103 のパルス幅は、0.75 秒以上 1 秒以下とすることがさらに好ましい。こうすれば、カーボンナノ  
5 ホーン集合体 117 の生成率および収率をともに向上させることができる。

また、レーザー光 103 照射における休止幅は、たとえば 0.1 秒以上とすることができ、0.25 秒以上とすることが好ましい。こうすることにより、グラファイトロッド 101 表面の過加熱をより一層確実に抑制することができる。

10 また、照射時のレーザー光 103 のグラファイトロッド 101 側面へのスポット径は、たとえば 0.5 mm 以上 5 mm 以下とすることができる。また、好ましい照射角度は、図 2 を用いて前述した通りである。

レーザー光 103 照射時に、回転装置 115 によってグラファイトロッド 101 を円周方向に一定速度で回転させる。回転数はたとえば 1 r p m 以上  
15 20 r p m 以下とする。

また、レーザー光 103 のスポットを、たとえば 0.01 mm / s e c 以上 55 mm / s e c 以下の速度（周速度）で移動させることが好ましい。たとえば、直径 100 mm のグラファイトターゲットの表面にレーザー光 103 を照射する場合には、回転装置 115 によって直径 100 mm のグラファイトロッド 101 を円周方向に一定速度で回転させ、回転数をたとえば 0.01 r p m 以上 10 r p m 以下とすると、上記周速度を実現できる。なお、グラファイトロッド 101 の回転方向に特に制限はないが、レーザー光 103 から遠ざかる方向に回転させることが好ましい。こうすることにより、カーボンナノホーン集合体 117 をより一層確実に回収することができる。

25 グラファイトロッド 101 の下部に設ける切削バイト 105 は、グラファイトロッド 101 側面を平滑化することができる構成であれば特に制限はなく、種々の形状、材質のものを用いることができる。また、図 1 の製造装置では切削バイト 105 を用いているが、これに代わり種々の切削部材、また

たとえばやすり等の研磨部材やたとえば、研磨紙（サンドペーパー）が上面に設けられたローラーを用いることができる。このとき、たとえば研磨紙の設けられたローラーの上面が面に直交する中心軸周りに回転し、グラファイトロッド 101 の円筒面を平滑化する構成とすることができる。部材などを用いてもよい。また、切削グラファイト回収チャンバー 121 を設ける位置には、切削バイト 105 による切削屑をカーボンナノホーン集合体 117 と分離して回収することができる位置であれば特に制限はない。

図 1 の装置では、レーザー光 103 の照射によって得られたすす状物質がナノカーボン回収チャンバー 119 に回収される構成となっているが、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することもできる。また、不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れによりすす状物質を回収することもできる。

図 1 の装置を用いて得られたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体 117 を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体 117 が 90 wt % 以上含まれる物質として回収される。

図 5 は、本実施形態に係るナノカーボン製造装置の別の構成を示す図である。図 5 のナノカーボン製造装置 333 の基本的な構成は図 1 の装置と同じであるが、グラファイトロッド 101 の側面におけるレーザー光 103 の照射位置が異なる。これによりプルーム 109 の発生方向が異なるため、搬送管 141 の延在方向が異なる。さらに、ナノカーボン製造装置 333 は、不活性ガス供給部 127、流量計 129、真空ポンプ 143、および圧力計 145 を備える。

レーザー光 103 を照射すると、プルーム 109 は、レーザー光 103 の照射位置におけるグラファイトロッド 101 の接線に垂直方向に発生する。ナノカーボン製造装置 333 では、レーザー光 103 がグラファイトロッド 101 の側面に照射され、照射角が  $45^\circ$  となっている。そして、鉛直に対して  $45^\circ$  をなす方向に搬送管 141 が設けられている。このため、グラファイトロッド 101 の接線に垂直方向に搬送管 141 が設けられた構成とな



っている。よって、効率よく炭素蒸気をナノカーボン回収チャンバー 1 1 9 に導き、カーボンナノホーン集合体 1 1 7 を回収することができる。また、照射角が  $45^\circ$  であるため、上述したように、戻り光の発生が抑制され、カーボンナノホーン集合体 1 1 7 を高い収率で安定的に製造することができる。

## 5 (第二の実施形態)

第一の実施形態では円筒形のグラファイトターゲットを用いたが、平板状のグラファイトターゲットを用いることもできる。図 6 は、本実施形態に係るナノカーボン製造装置 3 4 1 の構成を模式的に示す断面図である。

ナノカーボン製造装置 3 4 1 の基本構成は図 1 および図 5 の装置と同様であるが、回転装置 3 3 7 およびフライス 3 3 9 を有する点異なる。

回転装置 3 3 7 は、グラファイト板 3 3 5 を保持する。そして、グラファイト板 3 3 5 を面方向に移動させるとともに、照射面を反転させる回転機構を備えている。

フライス 3 3 9 は、所定の位置で長軸まわりに回転し、グラファイト板 3 3 5 の表面を切削する。フライス 3 3 9 をグラファイト板 3 3 5 の下部に設けておけば、生成したカーボンナノホーン集合体 1 1 7 とフライス 3 3 9 によって切削された切削屑とを効率よく分離することができる。

なお、フライス 3 3 9 の設置部位は、たとえば、レーザー光 1 0 3 の照射部位からグラファイト板 3 3 5 が面方向に移動する方向に対して等しいかまたはやや後方となる位置に設けることができる。こうすれば、レーザー光 1 0 3 を照射する際に確実にグラファイト板 3 3 5 の裏面を平滑化することができる。

グラファイト板 3 3 5 は、その両面をレーザー光 1 0 3 の照射面として提供できればよく、たとえば平板状またはシート状のグラファイトを用いることができる。グラファイト板 3 3 5 は、その表面の幅が厚みよりも大きい形状とすることができる。こうすれば、表面に効率よくレーザー光 1 0 3 を照射することができるため、カーボンナノホーン集合体 1 1 7 を効率よく生産することができる。

また、グラファイト板 3 3 5 を矩形とすることができる。こうすれば、グラファイト板 3 3 5 の移動方向の調節を容易に行うことができる。たとえば、グラファイト板 3 3 5 を矩形の長辺に平行な方向に直線移動させながらレーザー光 1 0 3 を照射して、カーボンナノホーン集合体 1 1 7 を効率よく生産  
5 することができる。

図 7 (a) ~ 図 7 (c) は、ナノカーボン製造装置 3 4 1 を用いたカーボンナノホーン集合体 1 1 7 の製造の手順を説明する図である。まず、グラファイト板 3 3 5 を表面に水平方向に移動させながら、レーザー光 1 0 3 を照射する (図 7 (a))。たとえば、グラファイト板 3 3 5 を長手方向に移動させながら、第一の面 3 4 3 に照射する。このとき、レーザー光 1 0 3 は製造  
10 チャンバー 1 0 7 内の所定の位置に照射されるため、グラファイト板 3 3 5 を水平移動させることにより、レーザー光 1 0 3 の照射位置を移動させながら第一の面 3 4 3 にレーザー光 1 0 3 を照射することができる。レーザー光 1 0 3 の照射により、第一の面 3 4 3 が粗面化される。

次に、回転装置 3 3 7 によりグラファイト板 3 3 5 を 1 8 0 ° 回転させる (図 7 (b))。こうすると、レーザー光 1 0 3 の照射面が反転し、レーザー光 1 0 3 の照射面として平滑な第二の面 3 4 5 が提供される。このとき、レーザー光 1 0 3 の照射は休止する。

そして、第二の面 3 4 5 にレーザー光 1 0 3 を照射する。また、同時に、  
20 フライス 3 3 9 を回転させて、第一の面 3 4 3 を平滑化する。フライス 3 3 9 は製造チャンバー 1 0 7 内の所定の位置で回転するため、第二の面 3 4 5 の面方向にグラファイト板 3 3 5 を移動させながらレーザー光 1 0 3 を照射することにより、フライス 3 3 9 による切削位置を移動させながら第一の面 3 4 3 を切削することができる。フライス 3 3 9 によるグラファイト板 3 3  
25 5 の切削屑は、切削グラファイト回収チャンバー 1 2 1 に回収され、生成したナノカーボン回収チャンバー 1 1 9 に回収されるカーボンナノホーン集合体 1 1 7 と分離される。

本実施形態において、レーザー光 1 0 3 の照射条件は第一の実施形態と同

様とすることができる。また、グラファイト板 3 3 5 の表面にレーザー光 1 0 3 を照射しながら、グラファイト板 3 3 5 を並進移動させるときの移動速度は、たとえば 0.4 mm/min 以上 4.8 mm/min 以下とする。4.8 mm/min 以下とすることにより、グラファイト板 3 3 5 の表面に確実にレーザー光 1 0 3 を照射することができる。また、0.4 mm/min 以上とすることにより、効率よくカーボンナノホーン集合体 1 1 7 を製造することができる。

ナノカーボン製造装置 3 4 1 では、レーザー光 1 0 3 の照射面を反転させることが可能であり、グラファイト板 3 3 5 の二つの面に交互にレーザー光 1 0 3 を照射する。また、レーザー光 1 0 3 の照射後、フライス 3 3 9 で表面を平滑化した後再度の照射に供する。このため、照射面におけるレーザー光 1 0 3 のパワー密度のぶれを抑制することができる。よって、所定の性質のカーボンナノホーン集合体 1 1 7 を高い収率で安定的に製造することができる。

15 以上の実施形態に係るナノカーボン製造装置を用いることにより、レーザー光 1 0 3 が照射されたグラファイトロッド 1 0 1 側面を平滑化し、再度のレーザー光 1 0 3 照射に供することができるため、カーボンナノチューブの製造においてもこれを安定的に大量生産することが可能である。

20 なお、カーボンナノホーン集合体 1 1 7 を構成するカーボンナノホーンの形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔等は、レーザー光 1 0 3 の照射条件などによって様々に制御することが可能である。

25 以上、本発明を実施形態に基づき説明した。これらの実施形態は例示であり様々な変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

たとえば、以上の実施形態に記載のナノカーボン製造装置は、レーザー光 1 0 3 の照射、グラファイトターゲットの移動もしくは回転、または切削バイトやフライスの駆動を制御する制御部を有していてもよい。

また、以上においてはナノカーボンとしてカーボンナノホーン集合体を製造する場合を例に説明したが、以上の実施形態に係る製造装置を用いて製造されるナノカーボンはカーボンナノホーン集合体には限定されない。

たとえば、図1の製造装置を用いてカーボンナノチューブを製造することもできる。カーボンナノチューブを製造する場合、グラファイトロッド101の側面におけるレーザー光103のパワー密度がほぼ一定、たとえば $50 \pm 10 \text{ kW/cm}^2$ となるようにレーザー光103の出力、スポット径、および照射角を調節することが好ましい。

また、グラファイトロッド101には、触媒金属をたとえば0.0001 wt %以上5 %以下添加する。金属触媒として、たとえばNi、Coなどの金属を用いることができる。

#### (実施例)

本実施例では、図1に示す構成のナノカーボンの製造装置を用いてカーボンナノホーン集合体117を作製した。

グラファイトロッド101として直径100 mm、長さ250 mmの焼結丸棒炭素を用い、これを製造チャンバー107内の回転装置115に固定した。製造チャンバー107内を $10^{-3} \text{ Pa}$ にまで減圧排気した後、Arガスを $10^5 \text{ Pa}$ の雰囲気気圧となるように導入した。次いで、室温中にてグラファイトロッド101を回転数6 rpmで回転させ、また0.3 mm/secにて水平移動させながら、その側面にレーザー光103を照射した。

レーザー光103には高出力の $\text{CO}_2$ レーザー光を用い、その出力は3~5 kW、波長 $10.6 \mu\text{m}$ 、パルス幅5 secの連続発振とした。また、グラファイトロッド101の長さ方向に垂直な断面において、照射位置と円の中心とを結ぶ線分と、水平面とのなす角、すなわち照射角を $45^\circ$ とし、グラファイトロッド101側面でのパワー密度は $20 \text{ kW/cm}^2 \pm 10 \text{ kW/cm}^2$ とした。

得られたすす状物質についてTEM観察を行った。また、ラマン分光法により、 $1350 \text{ cm}^{-1}$ と $1590 \text{ cm}^{-1}$ の強度を比較し、カーボンナノホーン

集合体 1 1 7 の収率を算出した。

次に、切削バイト 1 0 5 によって平滑化されたグラファイトロッド 1 0 1 側面に 2 回目のレーザー光 1 0 3 照射を行い、上述の方法によりカーボンナノホーン集合体 1 1 7 の収率を求めた。さらに、2 回目の照射を行った部位  
5 にさらに 3 度目の照射を行い、同様に生成物の評価を行った。

得られたすす状物質を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察したところ、1 回目～3 回目のいずれの照射においても、カーボンナノホーン集合体 1 1 7 が支配的に生成しており、その粒子径は、8 0 nm 以上 1 2 0 nm 以下の範囲であった。また、1 回目～3 回目の照射後に得られた物質全体中のカー  
10 ボンナノホーン集合体 1 1 7 の収率をラマン分光法によって求めたところ、図 4 に示すように、いずれも 9 0 % 以上の高収率となった。

したがって、本実施例では、レーザー光 1 0 3 の照射されたグラファイトロッド 1 0 1 側面を切削バイト 1 0 5 にて切削し、再度レーザー光 1 0 3 を照射することにより、高い収率でカーボンナノホーン集合体 1 1 7 が得られ  
15 た。またこの工程は、カーボンナノホーン集合体の大量生産に好適な連続工程であることが明らかになった。

#### (比較例)

図 1 の装置において、切削バイト 1 0 5 を用いずにカーボンナノホーン集合体 1 1 7 の製造を行った。グラファイトロッド 1 0 1 の側面を切削バイト  
20 1 0 5 で切削しないことの他は、実施例と同様にして行った。

その結果、図 4 に示すように、同一のグラファイトロッド 1 0 1 に対するレーザー光 1 0 3 の照射回数が増すにつれ、カーボンナノホーン集合体の収率は顕著に減少した。そこで、レーザー光 1 0 3 を 1 回照射した後の側面を肉眼で観察したところ、レーザー光 1 0 3 の照射部位に深さ約 3 mm の凹部  
25 が形成されており、凹部の側面も照射前の側面に比べて粗面化していた。したがって、凹部の形成された側面に再度レーザー光 1 0 3 が照射されたため、レーザー光 1 0 3 の入射角やパワー密度が変化するため、カーボンナノホーン集合体 1 1 7 の収率が減少したと考えられる。

## 請 求 の 範 囲

1. グラファイトターゲットの表面に光を照射するための光源と、  
光を照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化するための表面処理手段と、  
5 光の照射によりグラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するための回収手段と、  
を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。
2. 円筒状のグラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイト  
10 ターゲットを中心軸周りに回転させるターゲット保持手段と、  
前記グラファイトターゲットの表面に光を照射するための光源と、  
光を照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化するための表面処理手段と、  
光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノ  
15 カーボンとして回収するための回収手段と、  
を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。
3. 平板状のグラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイト  
ターゲットを表面の法線方向に180度回転させるターゲット保持手段と、  
前記グラファイトターゲットの表面に光を照射するための光源と、  
20 光を照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化するための表面処理手段と、  
光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノ  
カーボンとして回収するための回収手段と、  
を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。
- 25 4. 請求項1乃至3いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、  
前記光源に対する前記グラファイトターゲットの相対的位置を移動させる移動手段をさらに備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。
5. 請求項1乃至4いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、

前記表面処理手段は、前記光の照射位置と異なる箇所において前記グラファイトターゲットの表面の一部を除去することを特徴とするナノカーボンの製造装置。

- 5 6. 請求項 5 に記載のナノカーボンの製造装置において、前記表面処理手段にて発生する前記グラファイトターゲットの屑を回収するための屑回収手段をさらに備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

7. 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、前記ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体であることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

- 10 8. グラファイトターゲットの表面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するとともに、光が照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化する工程と、

平滑化された前記表面に、再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、

- 15 を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

9. 円筒形のグラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、前記グラファイトターゲットの表面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収するとともに、光が照射された前記グラファイトターゲットの表面を平滑化する工程と、

- 20 前記グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させながら、平滑化された前記表面に、再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、

を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

- 25 10. 平板状のグラファイトターゲットの表面に光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、

光が照射された前記グラファイトターゲットを、前記表面の法線方向に 180 度回転させた後、光が照射された前記グラファイトターゲットの前記表面を平滑化する工程と、

平滑化された前記表面に、再度、光照射し、前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気をナノカーボンとして回収する工程と、

を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

5 1 1. 請求の範囲第 8 項乃至第 1 0 項いずれかに記載のナノカーボンの製造方法において、グラファイトターゲットの表面に光照射する前記工程およびグラファイトターゲット表面に再度光照射する前記工程で、光の照射位置を移動させながら光照射することを特徴とするナノカーボンの製造方法。

1 2. 請求の範囲第 8 項乃至第 1 1 項いずれかに記載のナノカーボンの製造方法において、光を照射された表面を平滑化する前記工程は、前記グラ  
10 ファイトターゲットの表面の一部を除去する工程を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

1 3. 請求の範囲第 8 項乃至第 1 2 項いずれかに記載のナノカーボンの製造方法において、前記グラファイトターゲットの表面に光照射する前記工程は、レーザー光を照射する工程を含むことを特徴とするナノカーボンの製造  
15 方法。

1 4. 請求の範囲第 8 項乃至第 1 3 項いずれかに記載のナノカーボンの製造方法において、ナノカーボンを回収する前記工程は、カーボンナノホーン集合体を回収する工程を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法。



1 / 7

Fig.1

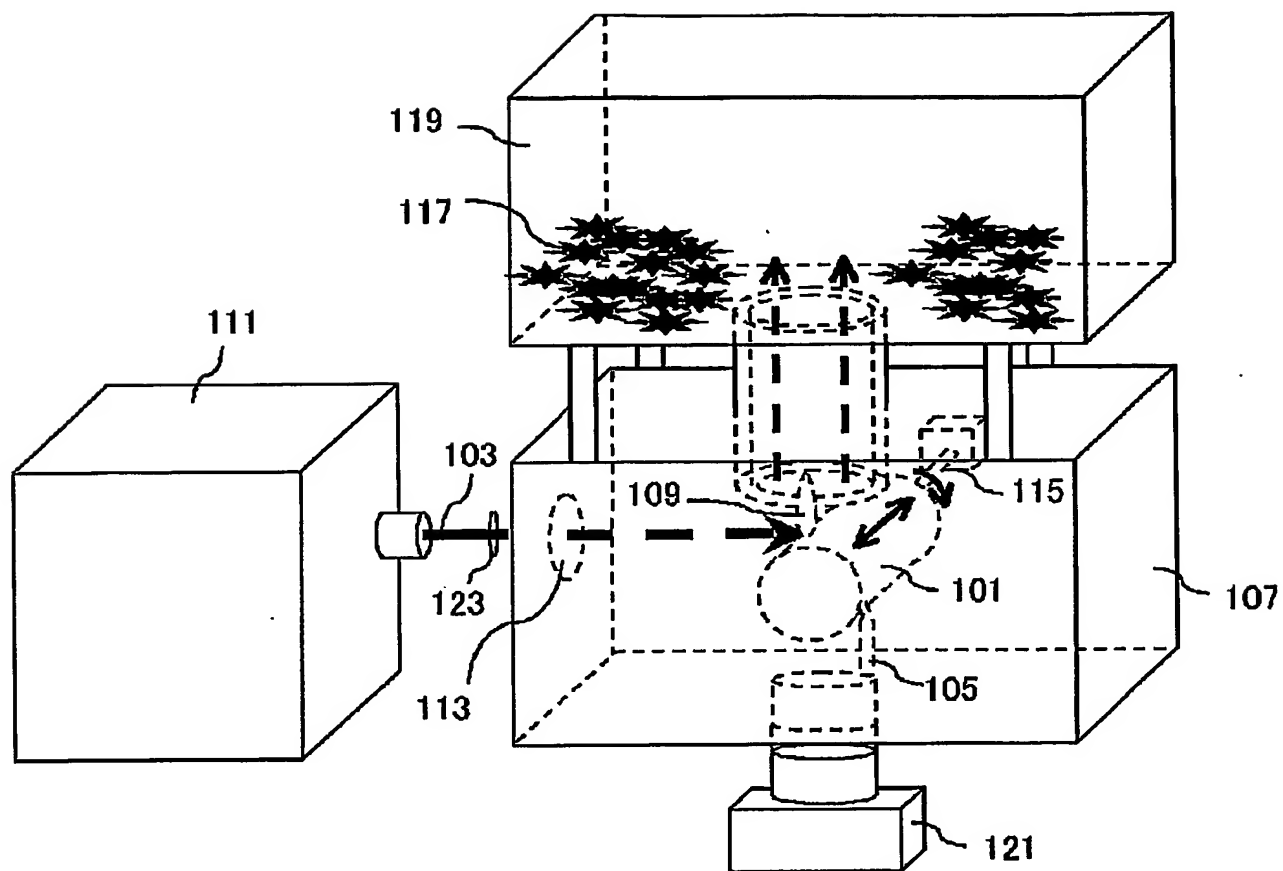


Fig.2

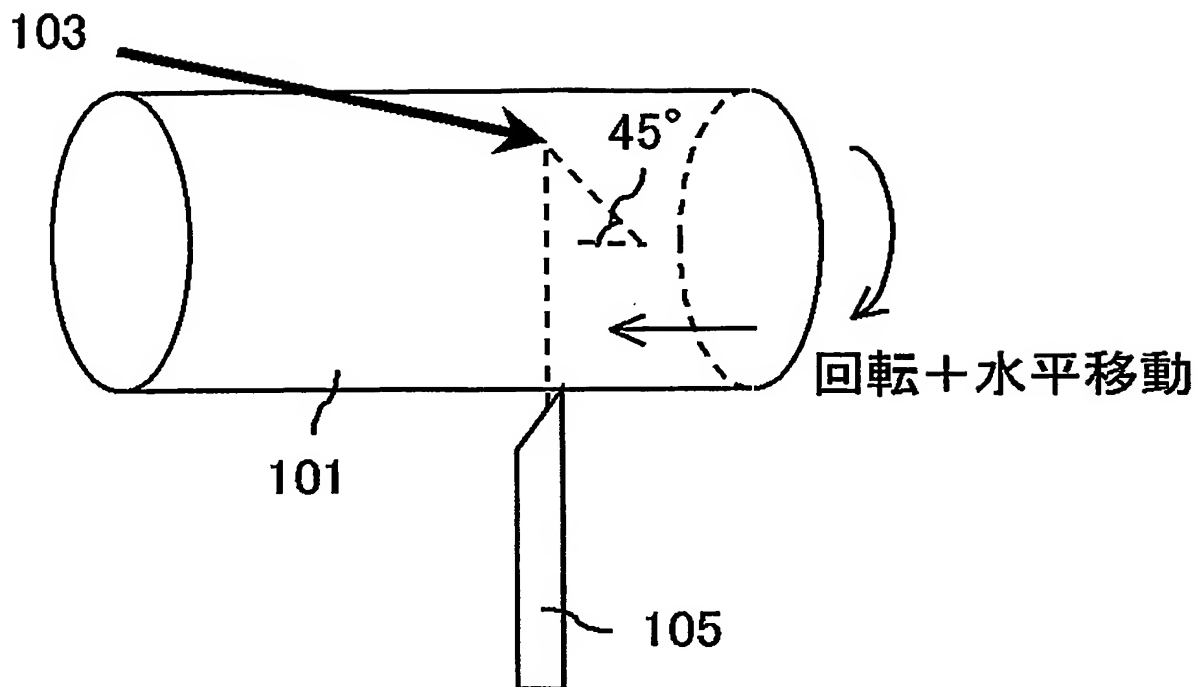


Fig.3

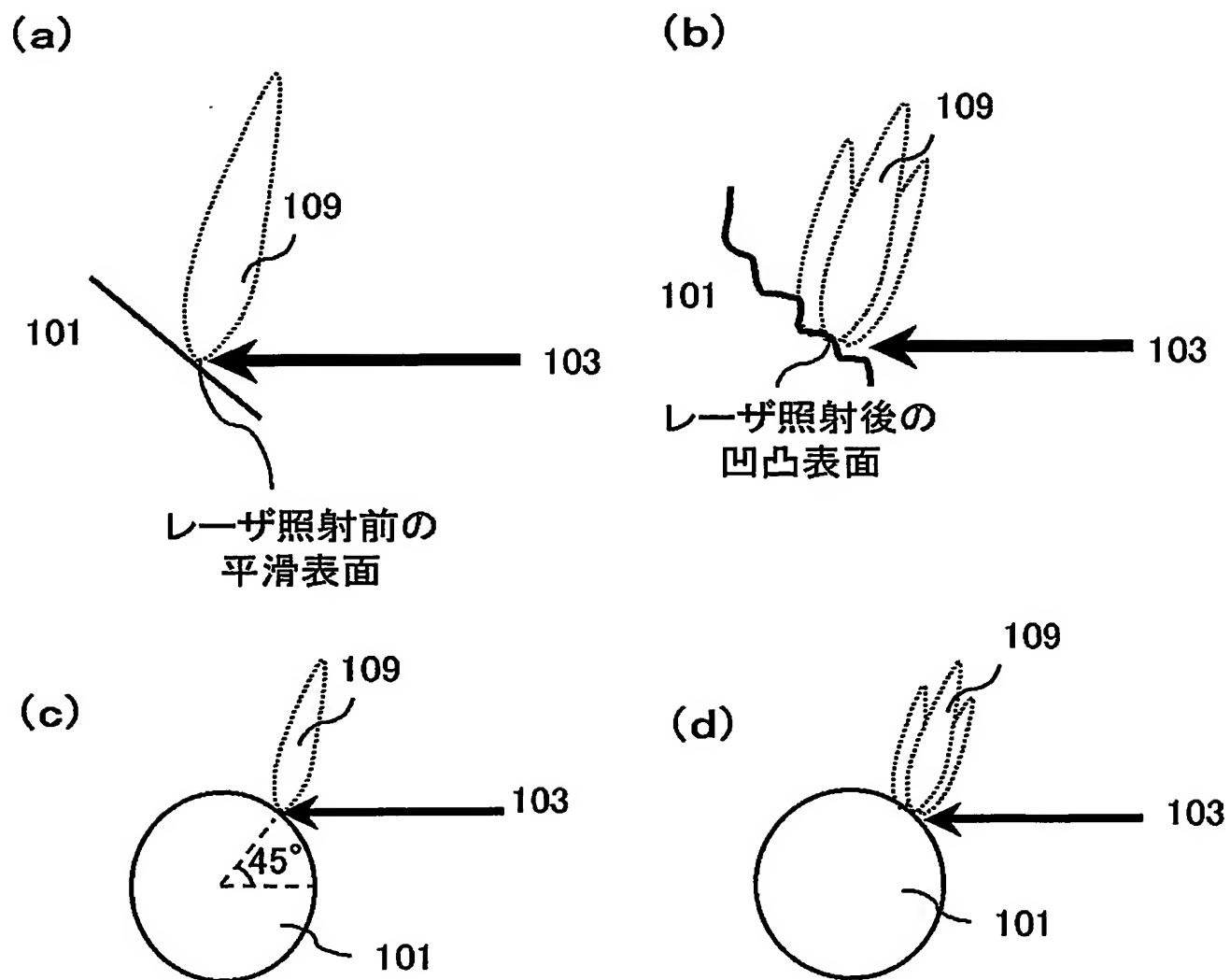
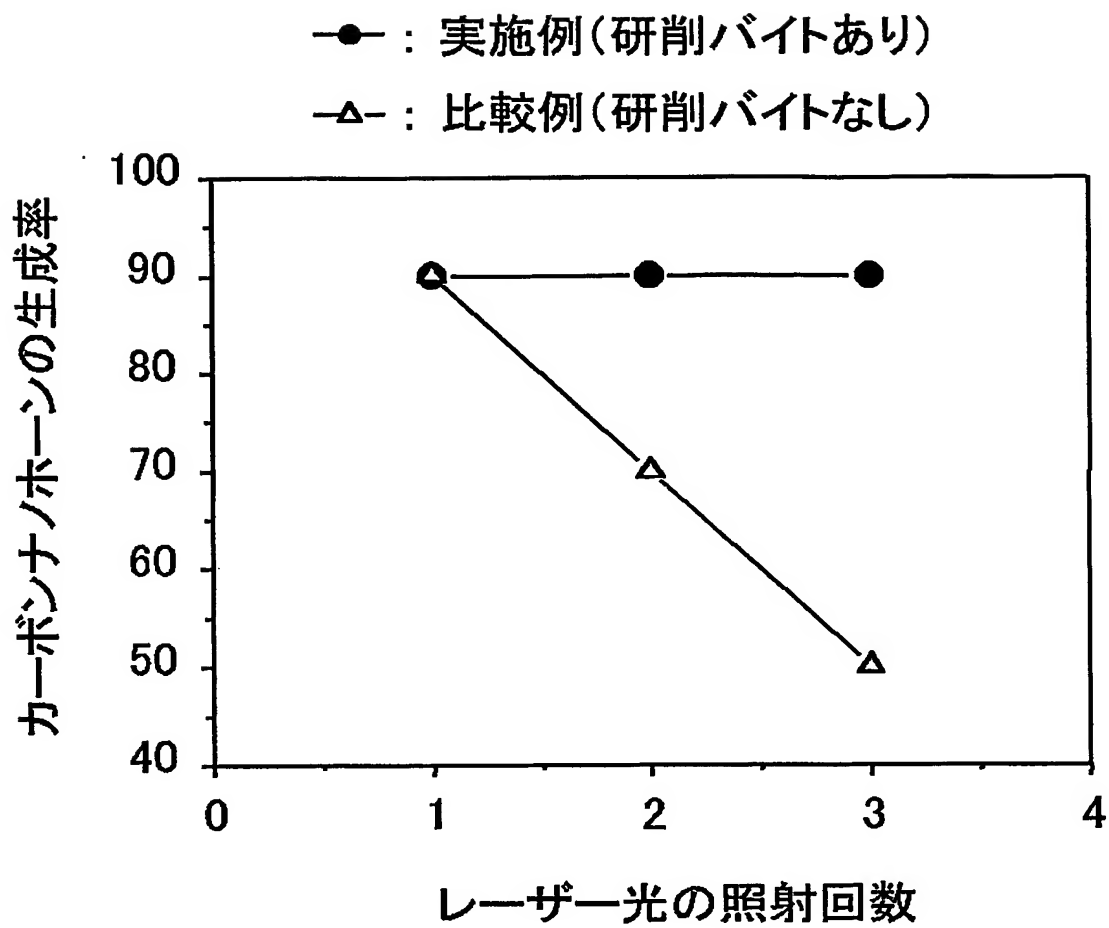


Fig.4



**Fig.5**

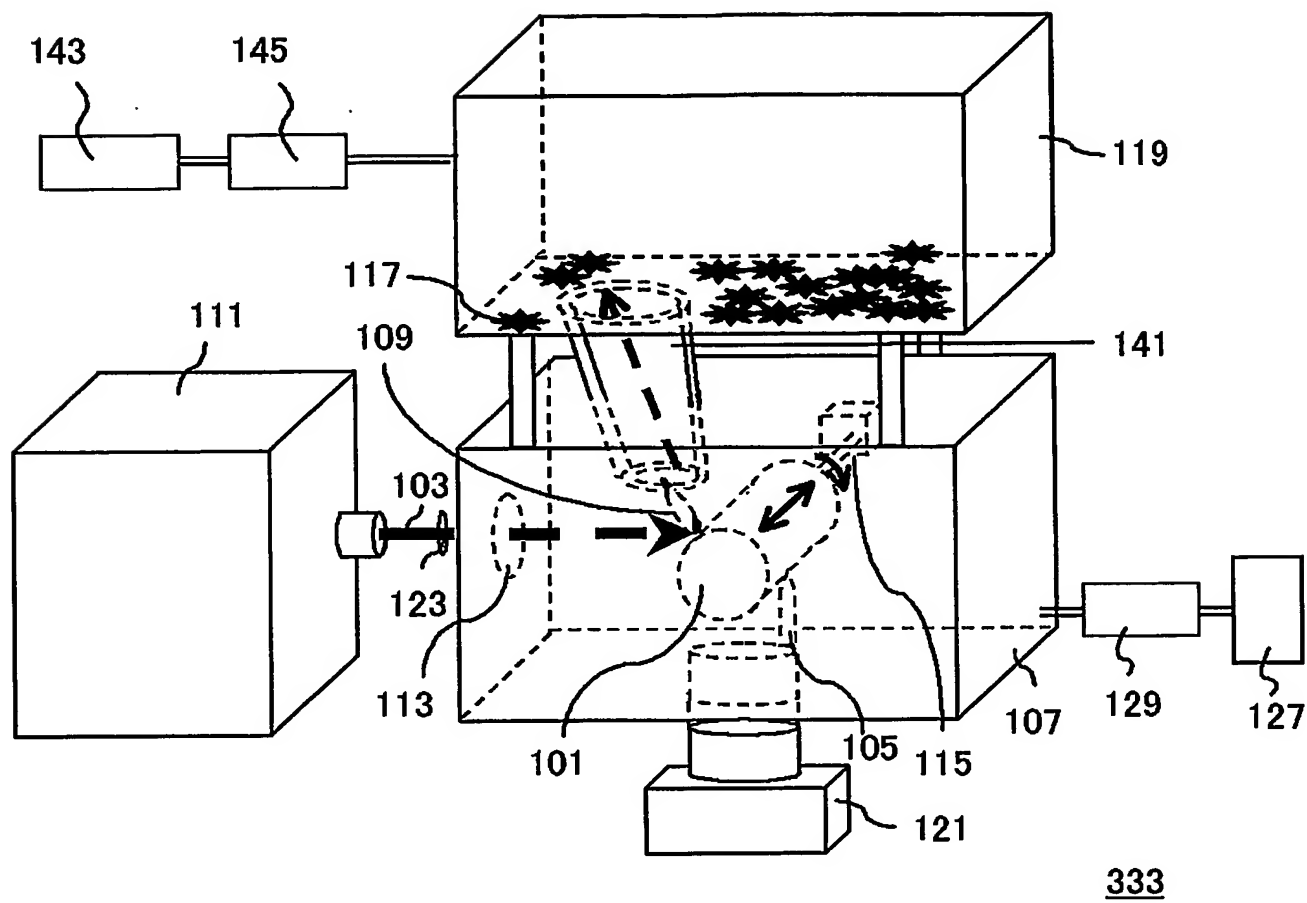


Fig.6

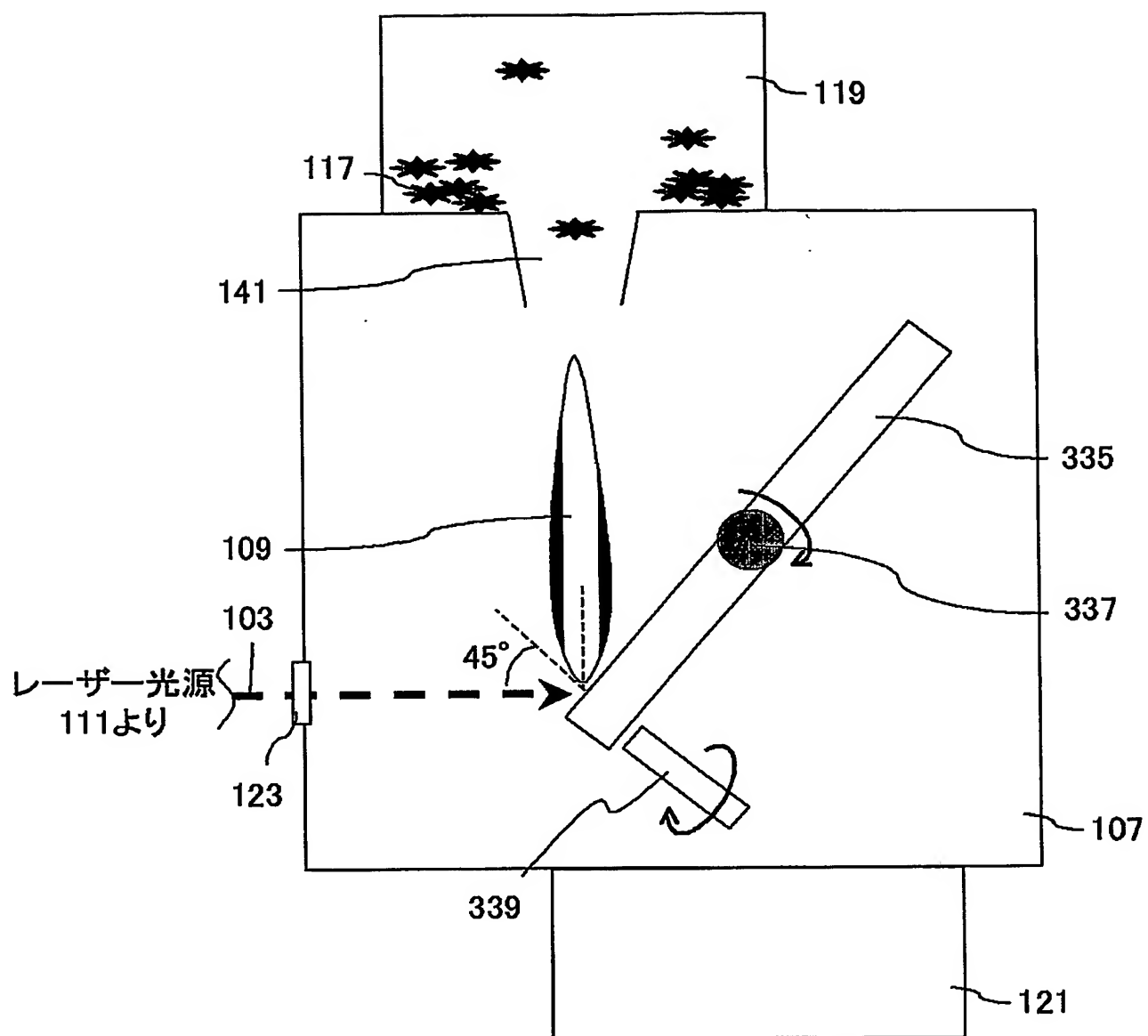
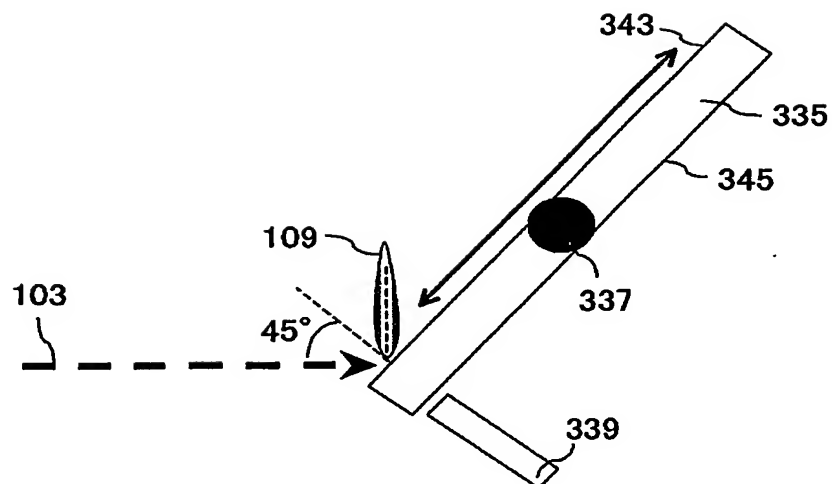
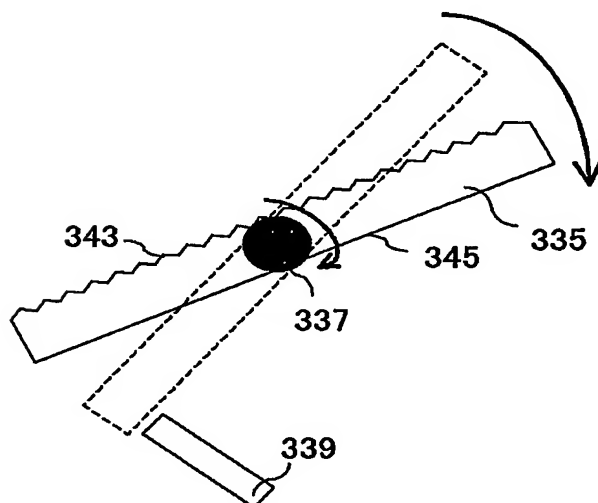


Fig.7

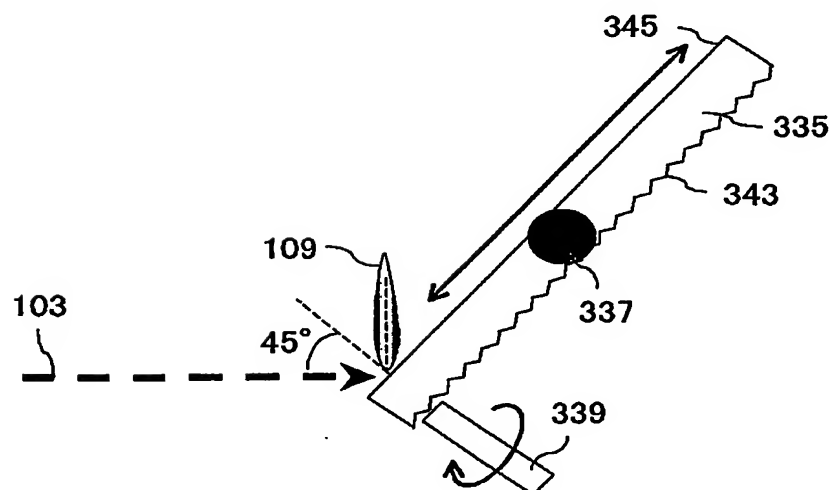
(a)



(b)



(c)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001381

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	S.IIJIMA et al., Naono-aggregates of signal-walled graphitic carbon nano-horns, CHEM.PHYS.LETT.1999, Vol.309, pages 165 to 170	1, 2, 4-9, 11-14
Y	JP 2001-064004 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text (Family: none)	1, 2, 4-9, 11-14
Y	JP 2001-192205 A (Ise Denshi Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 July, 2001 (17.07.01), Par. No. [0011] (Family: none)	1, 2, 4-9, 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 April, 2004 (07.04.04)

Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001381

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Takahiro TAKEMATSU, "Nihon Hatsu Nanocarbon Kakumei 'Gijutsu Rikkoku Nippon' no Gyakushu ga Nanotube de Hajimaru", Nippon Jitsugyo Publishing Co., Ltd., 2002, pages 243 to 249; in particular, page 249, lines 1 to 3	2, 9
A	EP 665187 A1 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 02 August, 1995 (02.08.95), Full text & JP 07-216660 A	1-14
A	JP 2001-048513 A (Ise Denshi Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 February, 2001 (20.02.01), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 2001-080912 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 27 March, 2001 (27.03.01), Full text (Family: none)	1-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C01B31/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C01B31/02, C01B31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	S. IIJIMA et al., Naono-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, CHEM. PHYS. LETT. 1999, Vol. 309, p. 165-170	1, 2, 4-9, 11-14
Y	JP 2001-064004 A (科学技術振興事業団) 2001. 03. 13, 全文, (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 11-14
Y	JP 2001-192205 A (伊勢電子工業株式会社) 2001. 07. 17, [0011]段落, (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 11-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉田 直裕

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	武末高裕, 日本発ナノカーボン革命「技術立国ニッポン」の逆襲 がナノチューブで始まる, 日本実業出版社, 2002年, 第243～249頁, 特に第249頁第1～3行参照	2, 9
A	EP 665187 A1 (DIRECTOR-GENERAL OF THE AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 1995. 08. 02, 全文, & JP 07-216660 A	1-14
A	JP 2001-048513 A (伊勢電子工業株式会社) 2001. 02. 20, 全文, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-080912 A (工業技術院) 2001. 03. 27, 全文, (ファミリーなし)	1-14